

## Increasing the particle size of polymers

**Publication number:** JP7509131T

**Publication date:** 1995-10-12

**Inventor:**

**Applicant:**

**Classification:**

**- international:** C08J3/12; C12P7/62; C08J3/12; C12P7/62; (IPC1-7):  
C12P7/62; C08G63/89; C08J3/16; C08L67/00

**- european:** C08J3/12; C12P7/62A

**Application number:** JP19930504247T 19930713

**Priority number(s):** WO1993GB01465 19930713; GB19920015791  
19920724

**Also published as:**

WO9402622 (A1)  
EP0652969 (A1)  
US5798440 (A1)  
FI950284 (A)  
EP0652969 (A0)

[more >>](#)

[Report a data error](#) [help](#)

Abstract not available for JP7509131T

Abstract of corresponding document: **US5798440**

PCT No. PCT/GB93/01465 Sec. 371 Date Jan. 24, 1995 Sec. 102(e) Date Jan. 24, 1995 PCT Filed Jul. 13, 1993 PCT Pub. No. WO94/02622 PCT Pub. Date Feb. 3, 1994Polyester particles in suspension in a liquid can be agglomerated below their melting points and the agglomerated particles are more easily filtered.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公表特許公報 (A)**

(11)特許出願公表番号

**特表平7-509131**

第1部門第1区分

(43)公表日 平成7年(1995)10月12日

(51)Int.Cl.<sup>4</sup>  
C 12 P 7/62  
C 08 G 63/89  
C 08 J 3/16  
/ C 08 L 67:00

識別記号 庁内整理番号 F I  
7432-4B  
7107-4J  
9350-4F

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平6-504247  
(86) (22)出願日 平成5年(1993)7月13日  
(85)翻訳文提出日 平成7年(1995)1月24日  
(86)国際出願番号 PCT/GB93/01465  
(87)国際公開番号 WO94/02622  
(87)国際公開日 平成6年(1994)2月3日  
(31)優先権主張番号 9215791.6  
(32)優先日 1992年7月24日  
(33)優先権主張国 イギリス(GB)

(71)出願人 ゼネカ・リミテッド  
イギリス国 ロンドン エスダブリュー1  
ビー 3ジェイエフ, ミルバンク 9, イ  
ンベリアル・ケミカル・ハウス(番地な  
し)  
(72)発明者 リッデル, ジョン・マクドナルド  
イギリス国クリーヴランド ティーエス16  
0ディーピー, ストックトン-オン-テ  
ィーズ, ヤーム・ロード 678  
(74)代理人 弁理士 湯浅 茂三(外6名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリマーの粒度を高める方法

(57)【要約】

液体に懸濁したポリエステル粒子をそれらの融点より  
低い温度で凝聚させることができ、凝聚した粒子はより  
容易に通過される。

## 請求の範囲

- 液体媒質が微生物細胞に由来する物質を含む場合にポリエチル以外の物質が少なくとも一部は化学的に分解されている液体媒質に懸濁したポリエチル粒子を凝集させる方法であって、該懸濁液を、80℃より高く、好ましくは90℃より高く、たとえば100℃より高く、かつ示差走査熱量測定により測定した該ポリエチルのピーク融点より好ましくは30-80℃低い、より好ましくは40-70℃低い温度に、実質的な凝集が起こるのに十分な時間保持することによる方法。
- ポリエチルが微生物により產生されたものである、請求項1に記載の方法。
- ポリエチルが、最高2.5%のヒドロキシ吉草酸残基を含有し、残部が実質的に全部ヒドロキシ醇酸残基である、ヒドロキシ醇酸およびヒドロキシ吉草酸のコポリマーである、請求項1または2に記載の方法。
- 120-160℃の温度で実施される、請求項3に記載の方法。
- 実質的に全部が直径1μm未満である粒子を凝集させて、重量平均直径が少なくとも50μmである凝集体を生成する、請求項1ないし4のいずれか1項に記載の方法。
- 凝集体が0.7より高い多孔度を有する、請求項1ないし5のいずれか1項に記載の方法。
- 乱流条件下で実施される、請求項1ないし6のいずれか1項に記載の方法。
- 流動している懸濁液流に蒸気を直接注入することにより、または攪拌しながら実施される、請求項7に記載の方法。
- 液体媒質が水を含む、請求項1ないし8のいずれか1項に記載の方法。
- 凝集した粒子を液体媒質から通過により分離する、請求項1ないし9のいずれか1項に記載の方法。
- 分離した凝集粒子を水を含む液体媒質に再懸濁させることにより所望に上りさらに洗浄し、および/または再懸濁した状態で所望により化学的に処理し、そして粒子を回収する、請求項10に記載の方法。

高多孔度の、機械的に強靭な凝集体を得ることができる。生成した凝集体は、重量平均直径少なくとも50μm、好ましくは100-1000μm、たとえば200-500μmをもつことが適切である。それらは、たとえば0.7-0.8、好ましくは少なくとも0.6という高い多孔度をもつことが適切である。非凝集粒子と比較して、通過速度は100-1000倍増大する(比ケーリング抵抗性 [specific cake resistance] に基づく)。凝集は分子量に対する影響が最小の状態で達成しうる。130℃において30分の滞留時間で<30%の低下が達成され、1分では低下は検出できない。

粒子が微生物により產生されたポリエチルである場合、少なくともポリエチル粒子が液体媒質中で互いに接触しうるのに十分な程度に、粒子を取り巻く強存微生物材料を分解する必要があることは明白であろう。

本発明者は意外にも、可溶性の微生物成分および分解生成物が存在してもなお粒度を拡大させることを見出した。最初に回収された粒子が微生物性の物質またはその分解生成物で汚染されている場合は特に、それらを第2液体媒質で処理して、粒子をこの新たな液体媒質から回収することが望ましいであろう。粒度を拡大させるプロセスは、このプロセスのいかなる時点で行うともできる。この工程は、実質的に汚染物質を含まない、最終ポリマー中に望まれる物質のみを実質的に含有する、またはその液体と共に容易に分離しうる液体媒質の存在下で実施しうる。

搅拌により、たとえば加熱搅拌槽型耐圧容器などの乱流中で、示差走査熱量測定法により測定したポリエチルのピーク融点より少なくとも30℃、より好ましくは少なくとも40℃、好ましくは最高80℃、より好ましくは最高70℃低い温度で、粒度を拡大させることが適切である。

このプロセスは、蒸気を適切な温度および圧力で、流動している懸濁液流に直接注入することにより実施しうる。これは、懸濁液を連続的に凝集させうるという利点をもつ。しかし意外にも、このプロセスを可動部品、たとえば搅拌機の存

## ポリマーの粒度を高める方法

ポリエチル系ポリマー、特に微生物が產生するものにおいては、取り扱いやささに占ってポリマーの粒度が小さすぎる場合がある;たとえば生産過程でこれらの粒子を液体媒質から分離することを必要とする場合がある。そのような分解は、粒度が小さい場合は粒子が大きい場合より困難である。

本発明者らは意外にも、ポリエチル、特に微生物が產生するもの、たとえばヒドロキシアルカン酸のポリマーおよびコポリマーは、液体中に懸濁している場合にそれらのピーク融点より実質的に低い温度で予想外に速やかに凝集して、ほとんど分子量の低下なしに固体液体分離に好適な粒子を生成しうることを見出した。

本発明は、ポリエチル以外の物質が少なくとも一部は化学的に分解されている液体媒質に懸濁したポリエチル粒子を、液体媒質が微生物細胞に由来する物質を含む場合、該懸濁液を80℃より高く、好ましくは90℃より高く、たとえば100℃より高く、かつ示差走査熱量測定により測定した該ポリエチルのピーク融点より好ましくは30-80℃低い、より好ましくは40-70℃低い温度に、実質的な凝集が起こるのに十分な時間保持することにより凝集させる方法である。

ヒドロキシ醇酸のポリマー、たとえば最高2.5%、たとえば5-20%のヒドロキシ吉草酸残基を含有し、残部が実質的に全部ヒドロキシ醇酸残基である、ヒドロキシ醇酸およびヒドロキシ吉草酸のコポリマーの場合に適切な温度は、120-160℃である。一般にこれらの材料につきかなりの量の凝集を130℃で1分以内に達成しうる。生成した大型粒子は最初の懸濁液の微粒子の凝集体である。微生物が產生したポリマーの場合の微粒子は、通常は直徑<1μmである(均等な容積の球体の直徑により評価したもの)。この場合、特にヒドロキシ醇酸のポリマー、およびそれとヒドロキシ吉草酸のコポリマーの場合、この方法によりポリマー類の融合網状構造を形成して、卓越した通透性および洗浄性を備えた、

在下で実施しうることを見出した。

液体媒質は水からなることが好ましい。これは安価かつ非公害性であり、かつ極めて有効だからである。

本発明者らは、このプロセスを最高200g/l、好ましくは40-130g/lの固体濃度で実施しうることを見出した。これらの水準より高い場合は液体が固体の多孔質構造に内包されるので、凝集が実質的に非移動性となる傾向がある。粒子から可溶性の細胞性物質を洗い流しうる可能性が凝集プロセスによって過度に損なわれることはない。

実験例1: 热処理によるポリヒドロキシ醇酸/ポリヒドロキシ吉草酸コポリマー懸濁液の凝集

アルカリゲネス・ユートロファス (Alcaligenes eutrophus) に由来し、それに由来する細胞性物質約2%を不純物として含有するポリヒドロキシ醇酸/ヒドロキシ吉草酸ポリマー(8モル%ヒドロキシ吉草酸、9.2モル%ヒドロキシ醇酸)の水中における懸濁液を、搅拌槽型反応器内で130℃に30分間加熱することにより凝集させた。得られた凝集懸濁液を、加圧洗浄器内で圧力約2.5×10<sup>4</sup>PaにおいてGFCセルロースフィルター(公称ボアサイズ1.5ミクロン)により通過した。

表1に熱凝集処理の前および後の懸濁液についての比較通過データを、洗浄された処理済みポリマーの粒度および色に関するデータと共に示す。

表1

	重量平均粒度 <sup>(1)</sup> (ミクロン)	相対速度 <sup>(2)</sup>	ポリマー (D-1825-70) 黄褐色 <sup>(3)</sup>	重量平均分子量 (K) 黄褐色 <sup>(4)</sup>
熱凝集前	7.2	1	4.7(1.5)	3.77
熱凝集後	34.6	1000	4.6(1.5)	3.02 (130℃, 30分)

(1) マルバーンレーザー分粒計により測定  
 (2) 相対濁度速度は比ケーリング抵抗性に基づく  
 (3) 非凝集の場合には遠心分離し、再懸濁により洗浄し、そして再遠心分離した。  
 凝集した場合にのみ遠心し、遠心上で洗浄した。

## 実施例2：高濃度の細胞懸濁液の存在下での凝集

アルカリゲネス・ユートロファスに由来し、それに由来する可溶性物質5%を不純物として含有するP HB/V (ヒドロキシ酢酸およびヒドロキシ吉草酸のコポリマー) (1.2モル%ヒドロキシ吉草酸、8.8モル%ヒドロキシ酢酸) の水中における懸濁液を、搅拌槽型反応器内で12.6°Cに2分間加熱することにより凝集させた。得られた凝集懸濁液を、加压濾過器内で7000Paにおいて50μmの滤布により通過した。懸濁液を上記と同様に洗浄し、分析した。

表2

	重量平均 粒度 <sup>(1)</sup> (ミクロン)	相対 速度 <sup>(1)</sup> (遠心)	ポリマー 黄色度 <sup>(1)</sup> (D-1925-70 黄色度単位)	重量平均
熱凝集前	1.0	1	4.5	
熱凝集後	300	2500	5.4	

## 実施例3：藻類の直接注入による遠続的な熱凝集

アルカリゲネス・ユートロファスに由来し、それに由来する可溶性物質0.1316w/wを不純物として含有するP HB/V (8モル%ヒドロキシ吉草酸) の水中における懸濁液を、流動懸濁液内で蒸気の直接注入により遠続的に熱凝集させた。温度を12.5°Cに設定し、滞留時間は1分であり、乱流条件を維持して、下記の特性を得た。

表3

	重量平均 粒度 <sup>(1)</sup> (ミクロン)	相対 速度 <sup>(1)</sup> (遠心)	ポリマー 黄色度 <sup>(1)</sup> (D-1925-70 黄色度単位)	重量平均 分子量 (K)
熱凝集前	21.4	1	4.1	523
熱凝集後	250	2500	3.4	578

重要なプロセス改良が得られたことが認められ、黄色度試験はすべての例において不純物の完全な除去を示す。所望によりポリマーを再懸濁して遠続するか、または懸濁液をさらに洗浄して、所望により細胞性物質をさらに除去することができる。より弱い固体/液体分離法、たとえば加圧遠続、デカンター遠心機によって、非凝集粒子についての高重力 (high g force) 遠心分離に匹敵する結果が得られた。

各ポリマー試料を乾燥させ、17.0°Cで4分間溶融加工し、ASTM D1925-70による黄色度指数によりポリマーの色を測定した。洗浄および遠心分離法と熱凝集、遠続および洗浄法と比較した場合、ポリマーの色に有効な作用は見られなかった。

請求の範囲を以下のとおり記し替える。

## 請求の範囲

1. 液体懸濁液が微生物細胞に由来する物質を含む場合にポリエチル以外の物質が少なくとも一部は化学的に分解されている液体懸濁液に懸濁したポリエチル粒子を凝集させる方法であって、懸濁液を、8.0°Cより高く、好みしくは9.0°Cより高く、たとえば10.0°Cより高く、かつ示差蒸煮熱量測定により測定した該ポリエチルのピーク融点より好みしくは3.0-8.0°C低い、より好みしくは4.0-7.0°C低い温度にて、実質的な凝集が起こるのに十分な時間保持し、該方法をポリエチル粒子に対する溶剤が実質的に存在しない状態で実施することによる方法。

2. ポリエチルが微生物により産生されたものである、請求項1に記載の方法。

3. ポリエチルが、最高2.5%のヒドロキシ吉草酸基を含み、該部が実質的に全部とヒドロキシ吉草酸基である、ヒドロキシ酢酸およびヒドロキシ吉草酸のコポリマーである、請求項1または2に記載の方法。

4. 12.0-16.0°Cの温度で実施される、請求項3に記載の方法。

5. 実質的に全部が直径1μm未満である粒子を凝集させて、重量平均直徑が少なくとも50μmである凝集体を生成する、請求項1ないし4のいずれか1項に記載の方法。

6. 凝集体が0.7より高い多孔度を有する、請求項1ないし5のいずれか1項に記載の方法。

7. 乱流条件下で実施される、請求項1ないし6のいずれか1項に記載の方法。

8. 流動している懸濁液流に蒸気を直接注入することにより、または搅拌しながら実施される、請求項7に記載の方法。

9. 液体懸濁液が水を含む、請求項1ないし8のいずれか1項に記載の方法。

10. 凝集した粒子を液体懸濁液から遠心により分離する、請求項1ないし9のいずれか1項に記載の方法。

補正書の翻訳文提出書  
(特許法第184条の8)

平成7年1月24日

特許庁長官 高島章殿

## 1. 特許出願の表示

PCT/GB93/01465

## 2. 発明の名称

ポリマーの粒度を高める方法

## 3. 特許出願人

住所 イギリス国 ロンドン エスダブリュー1ピー 3ジェイエフ、  
ミルバンク 9、インペリアル・ケミカル・ハウス (香港なし)  
名 族 ゼネカ・リミテッド

## 4. 代理人

住所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号  
新大手町ビル 206区  
電話 3270-6641~6646  
氏 名 (2770) 井澤士 喬 滉 伸

## 5. 補正書の提出日

平成6年5月27日

## 6. 添付書類の目録

(1) 補正書の翻訳文

1通



特表平7-509131 (4)

西蜀周易自解

1.1. 分離した凝集粒子を水を含む装置に再懸濁させることにより所望によりさらに洗浄し、および／または再懸濁した状態で所望により化学的に処理し、そして粒子を回復する。請求項1.0に記載の方法。

国际收支报告

国际收支申报单			
报告日期 或交易日期	币种 及金额	付款人 户名(中) 及帐号	收款人 户名(中) 及帐号
EP-A-0479043	08-04-92	AT-B- JP-A- US-A-	395319 4254125 5215976
EP-A-0046335	24-02-92	JP-A-	57174094

フロントページの続き

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE,  
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M  
C, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG  
, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN,  
TD, TG), AT, AU, BB, BG, BR, CA,  
CH, CZ, DE, DK, ES, FI, GB, HU, J  
P, KP, KR, KZ, LK, LU, MG, MN, MW  
, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD,  
SE, SK, UA, US, VN

(72) 発明者 ショージ, ニール  
イギリス国クリーヴランド ティーエス17  
0ユーワイ, ストックトン-オン-ティ  
ーズ, イングルビー・パーク, ウエ  
ストワード・レーン 10